



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11106204 A**(43) Date of publication of application: **20 . 04 . 99**

(51) Int. Cl. **C01B 3/38**
C01B 31/20
H01M 8/06

(21) Application number: **09268924**(71) Applicant: **SANYO ELECTRIC CO LTD**(22) Date of filing: **01 . 10 . 97**

(72) Inventor: **UEDA MASATOSHI**
KARAKANE MITSUO
MATSUBAYASHI TAKAMASA
ODA KATSUYA
MIYAKE YASUO

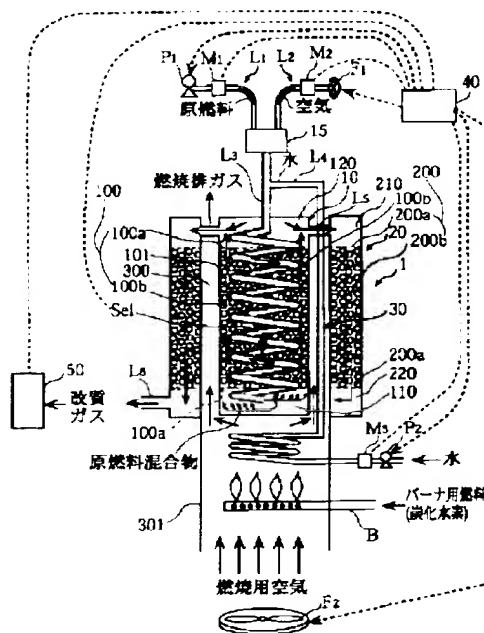
(54) **HYDROGEN PRODUCTION APPARATUS AND
 HYDROGEN PRODUCTION PROCESS**

(57) Abstract.

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hydrogen production apparatus capable of generating steam and heating a fuel without using a boiler or a heat-exchanger or complicating the apparatus construction.

SOLUTION: A raw fuel mixture composed of a raw fuel, air and water is heated by the sensible heat of partial oxidization reaction in the course of flowing through an end (a spiral part in the Figure) depressed in the reforming catalyst layer 100 of a pipe L3 and introduced into the reforming catalyst layer 100 together with the produced steam. The apparatus can dispense with additional heating means to simplify the apparatus construction since the heating of the raw fuel and the generation of steam are carried out by effectively utilizing the sensible heat in the reaction system.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO



(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 1 B 3/38

C 0 1 B 3/38

31/20

31/20

A

H 0 1 M 8/06

H 0 1 M 8/06

R

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平9-268924

(71) 出願人 000001889

(22) 出願日 平成9年(1997)10月1日

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 上田 雅敏

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 唐金 光雄

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 松林 孝昌

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中島 司朗

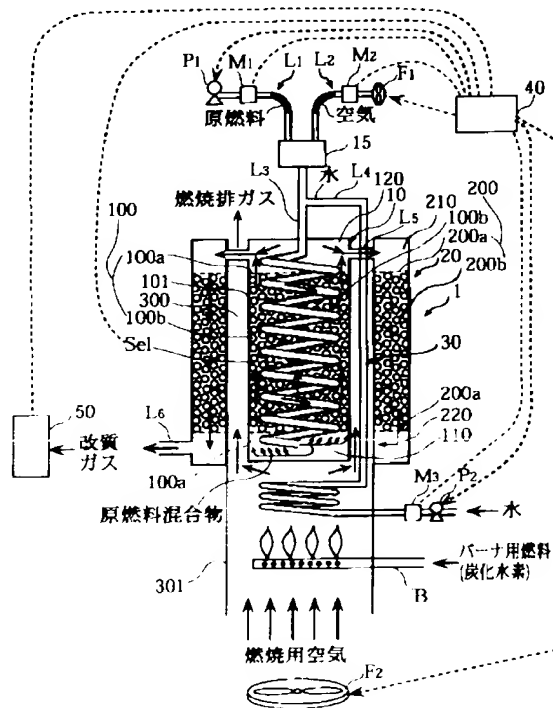
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素製造装置及び水素製造方法

(57) 【要約】

【課題】 装置構成を複雑にすることなく且つボイラや熱交換器などがなくても水蒸気の生成や燃料の加熱を行うことができる水素製造装置を提供することを目的とする。

【解決手段】 原燃料、空気及び水の源燃料混合物は、配管13の改質触媒層100内に陥没した一端（図面上でスパイラル形状の部分）を流れるときに部分酸化反応の顕熱を受けて加熱され、水蒸気の生成を伴って改質触媒層100に導入される。このように反応系内の顕熱を有効に利用して原燃料の加熱や水蒸気の生成を行うため、別途加熱手段を配さなくてもよく装置構成を簡略なものにすることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃料を部分的に酸化する部分酸化反応層を配した部分酸化部と、

水蒸気の供給を受けて燃料を水蒸気改質反応して水素リッチな改質ガスを生成する水蒸気改質触媒層を配した改質部と、

燃料の加熱を行い、当該加熱した燃料を前記部分酸化部に供給する燃料供給手段と、

水蒸気の生成を行い、当該水蒸気を前記改質部に供給する水蒸気供給手段とを備え、

前記燃料供給手段と前記水蒸気供給手段の少なくとも一方は、熱源として前記部分酸化反応で発生する熱を用いていることを特徴とする水素製造装置

【請求項2】 水蒸気の供給を受けて燃料を水蒸気改質反応して水素リッチな改質ガスを生成するとともに、酸素を用いて燃料を部分的に酸化する部分酸化反応を併発する水蒸気改質触媒層を配した改質部と、

燃料の加熱を行い、当該加熱した燃料を前記改質部に供給する燃料供給手段と、

水蒸気の生成を行い、当該水蒸気を前記改質部に供給する水蒸気供給手段とを備え、

前記燃料供給手段と前記水蒸気供給手段の少なくとも一方は、熱源として部分酸化反応で発生する熱を用いていることを特徴とする水素製造装置

【請求項3】 前記水蒸気供給手段は、前記部分酸化反応で発生する熱を熱源として水蒸気を生成する水蒸気生成部を有し、

当該水蒸気生成部の水蒸気の流れは、前記水蒸気改質触媒層内での反応ガスの流れに対して向流であることを特徴とする請求項2記載の水素製造装置

【請求項4】 前記燃料供給手段は、前記部分酸化反応で発生する熱を熱源として燃料を加熱する燃料加熱部を有し、

当該燃料加熱部の燃料の流れは、前記水蒸気改質触媒層の反応ガスの流れに対して向流であることを特徴とする請求項2若しくは3の何れかに記載の水素製造装置

【請求項5】 前記水蒸気生成部は、前記水蒸気改質触媒層に内設されていることを特徴とする請求項2～4の何れかに記載の水素製造装置

【請求項6】 前記燃料加熱部は、前記水蒸気改質触媒層に内設されていることを特徴とする請求項2～5の何れかに記載の水素製造装置

【請求項7】 前記水蒸気生成部と燃料加熱部とは共通の通路で構成されていることを特徴とする請求項2～6の何れかに記載の水素製造装置

【請求項8】 燃料を水蒸気改質反応して水素リッチな改質ガスを生成する改質触媒を備えた水素製造装置であって、

燃料を燃焼させて燃焼ガスを生成する燃料燃焼部を有し、

前記改質触媒は当該燃料燃焼部と燃焼ガス通路によって連通され、前記燃焼ガスは当該燃焼ガス通路から前記改質触媒に導入され、当該改質触媒は加熱されることを特徴とする水素製造装置

【請求項9】 燃料を酸素と反応させて部分酸化反応させる部分酸化反応スペースと、

当該部分酸化反応で発生する燃焼熱を用いて500℃以上で前記燃料を水蒸気改質反応して水素リッチな改質ガスを生成する改質ガス生成スペースと、

前記改質ガス中の一酸化炭素を改質ガス中の残余の酸素と反応させて選択的に酸化する選択酸化スペースとを備えることを特徴とする水素製造方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、炭化水素等の燃料を水蒸気を用いて改質することにより水素リッチな改質ガスを生成する水素製造装置の改良技術に関する。

【0002】

【従来の技術】燃料電池等に水素を供給するための水素製造装置においては、天然ガス、メタンール、ナフサ等の炭化水素系の原燃料を水蒸気と混合して改質触媒で水素リッチなガスに改質するいわゆる水蒸気改質方式が採用されている。この水蒸気改質は、メタンを例にとると、下記化1の反応式で示され、通常600℃～800℃程度の高温度でなされる。

【0003】

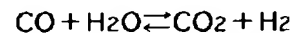
【化1】



【0004】ここで生成される改質ガスにはある程度（十数%）の一酸化炭素COが含まれるが、一酸化炭素COは電極の触媒活性を低下させる要因となるので、これを防ぐためソフト触媒を備えたCO変成器を通じて、改質ガス中の一酸化炭素COを下記化2の反応で二酸化炭素CO₂にソフト反応してから燃料電池に供給するようにしているものが多い。

【0005】

【化2】



【0006】このような水蒸気改質装置は、家庭や戸外で使用される場合もあり、配置スペースや運搬の利便性からそのような場合でできるだけコンパクトな装置設計が要求される。従来の比較的小型な水蒸気改質装置の例としては、特開平2-264903号公報や特開平5-186201号公報に開示されているように、二重円筒管の中に改質反応用触媒が充填された反応槽を加熱して加熱しながら、当該反応槽に原燃料と水蒸気を送り込んで改質するものが知られている。

【0007】また、特開平7-335238号公報に開示されているように、まず原燃料を空気と混合して部分酸化触媒を用いて部分的に酸化し、高温になった原燃料

ガスを水蒸気と混合して改質触媒で水蒸気改質する装置が開発されており、この装置では、部分酸化反応によって発生する熱が改質触媒に伝熱されて改質反応に利用されるようになってい

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような水蒸気改質方式による水素製造装置は、水蒸気供給を受けてながら運転するようになってい

【0009】また、原燃料を予熱して供給する場合には、反応装置外部に別途、熱交換器等の加熱手段を配設する必要があるので、この場合にもそれだけ装置構成が複雑になってしまう。そこで、本発明は、装置構成を複雑にすることなく且つボイラや熱交換器などなくとも水蒸気の生成や燃料の加熱を行うことができる水素製造装置を提供することを第1の目的とする。

【0010】更に、水素製造装置を改質ガス中に残存する一酸化炭素COの影響が大きい固体高分子型燃料電池システムなどに用いる場合には、一酸化炭素CO濃度をより低くするために、通常、前記CO変成器に加えてCO除去器を配設して多段階的に一酸化炭素CO濃度の低減を行うが、このように反応装置が多ければ作業者の監視負担が大きくなるを得ないし、そのぶん反応を行うための水素製造装置の構成も複雑になってしまう。

【0011】そこで、本発明の第2の目的は、少ない反応装置で一酸化炭素CO濃度の低減を十分に図ることができる水素製造方法を提供することにある。また、水素製造装置は反応槽がある一定の温度に昇温した後、定常運転に入るのが一般的な作動手順であるが、この昇温方法としては、反応槽の外部にバーナ

【0012】ところで、昇温させる時間はできるだけ短時間である方が望ましく、また、反応触媒層内部からできるだけ均一な温度分布になるよう昇温されることが望ましい。このような要請に応える技術として特開平6-219705号公報には、前記外部加熱の場合には熱の伝熱率からできるだけ大きくなるように、例えば、多数のバーナが配された燃焼用バーナを触媒層の周囲に配設して、バーナ燃焼面と反応槽との対向する面積を大きくするという技術が開示されているが、この技術では触媒層に前記バーナを周面に対向させるので燃焼ガスを流通する通路空間をも含めると装置はいきおい大型化してしまう。

【0013】そこで、本発明は、装置を大型化させることなく迅速に昇温を行うことができるコンパクトな水素製造装置を提供することを第3の目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】前記第1の目的を達成するために、本発明は、水素製造装置において、燃料を部分的に酸化する部分酸化反応層を配した部分酸化部と、水蒸気供給を受けて燃料を水蒸気改質反応して水素リッチな改質ガスを生成する水蒸気改質触媒層を配した改質部と、燃料の加熱を行い、当該加熱した燃料を前記部分酸化部に供給する燃料供給手段と、水蒸気生成を行い、当該水蒸気を前記改質部に供給する水蒸気供給手段とを備え、前記燃料供給手段と前記水蒸気供給手段の少なくとも一方は、熱源として前記部分酸化反応で発生する熱を用いていることを特徴とする。

【0015】また、水蒸気の供給を受けて燃料を水蒸気改質反応して水素リッチな改質ガスを生成するとともに、酸素を用いて燃料を部分的に酸化する部分酸化反応を併発する水蒸気改質触媒層を配した改質部と、燃料の加熱を行い、当該加熱した燃料を前記水蒸気改質部に供給する燃料供給手段と、水蒸気の生成を行い、当該水蒸気を前記改質部に供給する水蒸気供給手段とを備え、前記燃料供給手段と前記水蒸気供給手段の少なくとも一方は、熱源として部分酸化反応で発生する熱を用いていることを特徴とする。

【0016】これによって、燃料加熱用或は水蒸気発生用のボイラや熱交換器等の加熱装置を配設なくとも、発熱反応である部分酸化反応の顕熱を有効に利用して燃料の加熱や水蒸気の生成を行うので、装置構成を複雑にすることなく簡略な構成で燃料の加熱や水蒸気の生成を行うことができる。また、第2の目的を達成するために、本発明の水素製造方法は、燃料を酸素と反応させて部分酸化反応させる部分酸化反応ステップと、当該部分酸化反応で発生する燃焼熱を用いて500℃以下で前記燃料を水蒸気改質反応して水素リッチな改質ガスを生成する改質ガス生成ステップと、前記改質ガス中の一酸化炭素を改質ガス中の残余の酸素と反応させて選択的に酸化する選択酸化ステップとを備える。

【0017】この水素製造方法によれば、改質ガス生成を500℃以下と低温で行っているのでCO変成器を設けなくとも良く、また、選択酸化反応のための酸素供給手段が不要となり少ない装置構成で十分に一酸化炭素CO濃度の低減を図ることができる。更に、第3の目的を達成するために、燃料を水蒸気改質反応して水素リッチな改質ガスを生成する改質触媒を備えた水素製造装置であって、燃料を燃焼させて燃焼ガスを生成する燃料燃焼部を有し、前記改質触媒に当該燃料燃焼部、燃焼ガス通路によって連通され、前記燃焼ガスは当該燃焼ガス通路から前記改質触媒に導入され、当該改質触媒は加熱されることを特徴とする。

【0018】このように燃焼ガスを改質触媒に導入して当該改質触媒をダイレクトに加熱するので前述したように装置を大型化することなく、触媒層の内部からより迅速に且つ均一に昇温させることができる。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、実施の形態に係る水素製造装置について図面を参照しながら具体的に説明する。

（実施の形態1）

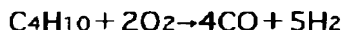
【水素製造装置の全体構成について】図1は、本発明の一の実施の形態に係る水素製造装置の本体構成を示す斜視図であり、図2は、当該水素製造装置を用いた燃料電池システムの構成を示すブロック図（前記水素製造装置の要部断面図を含む）である。

【0020】当該水素製造装置は、水素製造装置本体1と、燃料電池50の負荷電流量に応じて原燃料、空気及び水の供給量を制御する制御部40と、原燃料供給用ポンプP1と、空気ファンF1、F2と、原燃料と空気との混合が行われる原燃料・空気混合部15と、水ポンプP2と、各種計測計M1、M2、M3と、バーナBと、配管系L1～L6とから構成されている。

【0021】なお、特許請求の範囲では各実施の形態で用いる「原燃料」という用語を「燃料」と記載しているが、これは便宜上このように使い分けているのであって実質的な意味を異にするものではない。前記水素製造装置本体1は、大きくは、原燃料（例えば、ブタン）、空気及び水蒸気との混合物（以下、「原燃料混合物」という。）を用いて部分酸化反応（下記化3に代表される原燃料と酸素との反応）と共に水蒸気改質を行って水素リッチな改質ガスを生成する改質反応槽10と、前記改質ガス中の一酸化炭素COを二酸化炭素CO₂に変成し、改質ガス中の一酸化炭素CO濃度の低減を行うシフト反応槽20と、前記改質反応槽10などを装置起動時に所定温度にまで昇温するための加熱槽30とから構成されている。

【0022】

【化3】



【0023】前記改質反応槽10は、有天井つ有底の円筒体状の容器101の略中央部分に改質触媒層100が配設されており、当該改質触媒層100の下方容器101内には前記原燃料混合物を改質触媒層100全体に均一的に分配するための円柱状の第1ハーフア層110が、改質触媒層100上方容器101内には、改質触媒層100を経た改質ガスを回収する円柱状の第2ハーフア層120が確保されている。なお、第2ハーフア層120の空間容積は、第1ハーフア層110の空間容積に比べて大きめに設計されており、これにより後述する改質ガスの冷却効率の向上が図られている。また、改質触媒層100の中央部には、温度センサSe1が配設されている。

【0024】前記改質触媒層100は、前記容器101内の上下端部りに一對の網材100aが配され、当該網材100a間に触媒粒子100bが充填されて形成されたものである。ここで用いる触媒粒子100bとしては

例えば、シリカやγ-Al₂O₃等のセラミックス粒子担体に、例えば、Rh、Ru、Ni等が焼結されて活性部位が形成された公知の触媒を使用することができる。

【0025】前記シフト反応槽20は、前記改質反応槽10に周設された円筒体であって、当該改質反応槽10で生成された改質ガス中の一酸化炭素CO濃度を低減するものである。その中央部には、シフト反応を担うシフト触媒層200が配設されている。当該シフト触媒層200は、前記改質触媒層100と同様に円筒体内上下端部りに一對の網材200aが配され、触媒粒子200bが充填されて形成されたものである。なお、シフト触媒としては従前からのものを用いれば足りる。

【0026】そして、シフト触媒層200の上方には前記第2ハーフア層120で回収された改質ガスをシフト触媒層200全体に均一的に分配するための第3ハーフア層210が形成され、シフト触媒層200の下方にはシフト反応により一酸化炭素COが低減された改質ガスを回収する第4ハーフア層220が確保されている。なお、シフト反応槽20の改質反応槽10寄りの壁面には、図示しない断熱部材が配設され、改質反応槽10の熱が伝わり難いように構成されている。

【0027】前記加熱槽30は、前記シフト反応槽20の内周側に挿通された当該シフト反応槽20の内周と略同等の外径を有する無天井つ無底の円筒体301と、当該円筒体301の下方に配されたバーナBとからなる。そして、前記改質反応槽10は、この加熱槽30に挿設された状態になり、当該改質反応槽10の各周壁面と円筒体301の内周壁面とで開設された空間300部には、前記バーナBで生成された燃焼ガスが流通する。当該空間300内に導入された燃焼ガスは、改質反応槽10及びシフト反応槽20に熱を放出してそれらの槽外部からの加熱に供され外気中に排気される。

【0028】次に、配管系及び各種計測計について説明する。前記原燃料・空気混合部15には原燃料供給用ポンプP1から原燃料が流通する配管L1と、空気ファンF1からの空気が流通する配管L2とが連結されている。前記配管L1には原燃料の流量を計測する原燃料流量計M1が、そして配管L2には空気流量を計測する空気流量計M2が取着され、運転時には各流量が計測されてその計測データが前記制御部40に伝達され、当該制御部40の指示に従って原燃料供給用ポンプP1及び空気ファンF1の駆動力は制御され、空燃比（空気と原燃料の重量比）が所定値に設定される。

【0029】前記原燃料・空気混合部15は、配管L3で前記改質反応槽10と連結されている。当該配管L3は、改質反応槽10の上部から挿設されており、前記第2ハーフア層120及び改質触媒層100を貫き、その端部（出口）が前記第1ハーフア層110に臨んでいる。これにより配管L3内での原燃料混合物と改質触媒層100及び第2ハーフア層120内での反応ガスとは

向流となる。

【0030】なお、本実施の形態では前記配管13の改質反応槽10内部に挿設された部位は、所定ピッチの螺旋状に成形され、熱交換面積を大きく設計して熱交換効率の向上を図っている。配管14は、水供給用の配管であって、前記バーナB上方を螺旋状に巡回してから前記空間300を上下方向に走るように設けられており、バーナBの燃焼時には当該配管14内を流れる水が気化されて水蒸気が生成されるようになっている。

【0031】前記配管13は、この配管14と合流しており、原燃料と空気の混合物に更に水が混入され前記原燃料混合物となって前記改質反応槽10に供給される。配管14には水流量計M3が取着され、運転時には流量が計測されてその計測データが前記制御部40に伝達され、前記水ポンプP2の送液力が当該制御部40によって制御される。

【0032】前記改質反応槽10と前記シフト反応槽20とはそれら上部、つまり第2パッキン層120と第3パッキン層210とが連通される位置で複数の連結管L5によって連結されている。前記シフト反応槽20下部には、配管L6が連結されており、一酸化炭素CO濃度が低減された改質ガスが燃料電池50に向けて導出される。

【0033】前記制御部40は、図示しないが装置全体の制御を統括するCPUと、原燃料供給用ポンプP1、水ポンプP2やファンF1、F2等の駆動力を調整するためのプログラムを内蔵したROMと、一時的に流量データ、温度データや燃料電池の負荷電流値を格納するRAMと、原燃料供給用ポンプP1、水ポンプP2やファンF1、F2等に駆動信号を送る駆動回路、各流量計M1、M2、M3及び温度センサS e 1と接続された拡張I/Oとから構成されている。

【0034】〔水素製造装置の運転について〕

(1) 装置起動時について

装置起動時には室温から所定の温度にまで昇温(400℃前後にまで)させることが必要となる。ここでは以下のようにして昇温される。まず、操作者によって図示しないスタートボタンがONされると、前記制御部40の指示によってバーナBに炭化水素等の燃焼用の燃料が供給されると共に、空気ファンF2が駆動されて燃焼用空気が供給されバーナBで燃焼されることによって高温の燃焼ガスが発生される。この燃焼ガスが前記空間300に送り込まれ、改質反応槽10の加熱が行われる。

【0035】前記昇温が進行して所定の温度(例えば、400℃、前記温度センサS e 1によって検出する)に達すれば、制御部40の指示によって原燃料供給用ポンプP1、水ポンプP2及び空気ファンF1が駆動されて原燃料、水及び反応用の空気の供給が開始され、徐々に定常運転の状態に近づきよう安定化させる。即ち、この段階では部分酸化反応の燃焼熱により触媒層の内部から

バーナBの燃焼により触媒層の外部からの双方から反応槽が温めらる。

【0036】ここで改質触媒層100が所定温度(550℃程度)に達すれば、バーナB用燃料の供給が止められバーナBの燃焼が停止される。そして、バーナBを作動させて外部から熱を補い、でも部分酸化反応の燃焼熱だけで自立的に定常的な運転がなされるように原燃料、空気及び水の供給量が所定量になるように制御される。

【0037】(2) 定常運転時について

定常運転時において供給される原燃料、空気及び水を供給量は次のようにして制御され、改質ガスの生成が安定して行われる。制御器40は、燃料電池50の負荷電流値に基づいて原燃料供給用ポンプP1、空気ファンF1、水ポンプP2の駆動力を制御して各流量を設定する。

【0038】まず、原燃料供給用ポンプP1の原燃料供給量は、燃料電池50における燃料(水素ガス)利用率が所定値(例えば、80%)になるように、燃料電池50の負荷電流に応じて設定される。次に、制御部40によって空気流量計の計測データに基づいて、空気ファンF1の空気量が、空燃比が所定の比率となるように制御される。

【0039】この比率(空燃比)は、予め操作者によって設定されているものであって部分酸化反応による燃焼熱によって水蒸気改質反応に必要な熱量を十分に得られるように設定され、ここでは水素製造装置がバーナBを作動させなくても部分酸化反応の燃焼熱だけで自立的に定常運転される値、つまり反応系全体として発熱反応となる値(例えば、1.1を越える値)に設定される。これについては後述する。

【0040】水ポンプP2の水流量は、燃料流量の設定値と予め操作者によるスチーム・カーボン比(以下、S・Cと略記する。)の設定値に基づいて設定される。なお、S・Cの設定値は、任意に設定可能であり水の量が多い方が望ましいが、部分酸化反応での燃焼熱と水の蒸発潜熱及び水蒸気改質反応の反応熱とがバランスするような範囲とするのが望ましく、ここではS・C=1に設定して運転を行う。

【0041】このような定常運転時には、前記配管13内を流れる冷たい原燃料混合物と前記第2パッキン層120中の高温の改質ガスとの間で熱交換して、冷たい原燃料混合物は熱せられる。そして、改質反応層100を通過する際は、当該改質触媒層100の反応熱を受けて水蒸気の生成が行われる。つまり、装置内の反応層の顕熱を有効利用することによってボイラ等の特別な加熱装置を用いなくとも簡単な構成で原燃料、空気の加熱を行うとともに、改質反応に必要な水蒸気が生成されることとなる。

【0042】一方、前記シフト反応槽20に供給される改質ガスは、前記配管13内を流れる冷たい原燃料混合物と

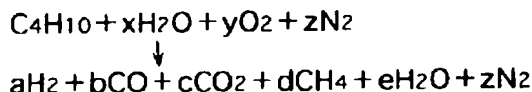
熱交換してシフト反応に適した温度（250℃～300℃）にまで冷却される。なお、シフト反応は、改質ガス中の残余水蒸気と反応によって行われる。これは、水蒸気改質反応の副生成物である一酸化炭素CO濃度は低いので水蒸気の残余量が少なくてもこの残余量で十分に反応させることができるからである。

【0043】〔空燃比と改質反応槽で発生熱量との関係について〕次に、空燃比（ブタン/空気）と改質反応槽での発生熱量との関係について具体的に述べる。図3は、50℃を一定に空燃比を変化させて前記水素製造装置を運転したときの発生熱量（W、理論値）と空燃比との関係を表す特性図である。

【0044】この特性図は、以下の手順で導き出されたものであり、ブタン改質反応（部分酸化反応と水蒸気改質反応）が以下の反応式化4及び図4に示す反応経路に沿って実施される場合を想定して導き出した。

【0045】

〔化4〕



【0046】初めに、ブタン改質に必要な熱は、反応物であるブタン、空気及び水の昇温（T0→T1に昇温）に要する顕熱、水の蒸発潜熱及び反応熱である。反応熱は反応物及び生成物（改質ガス）の組成及び反応温度（T1）に基づいて算出した。生成物の組成は、反応温度が100℃で、図5に示すように平衡に達したものと仮定した。

（図5で、各反応の平衡定数をKp1、Kp2で表す。）、反応物供給量、供給温度（T0）、反応温度（T1）及び反応圧力（P）を入力パラメータとして熱物質収支計算を行った。

【0047】以上の計算に基づきグラフ化したものが前記図3であり、図3において熱量のマイナス（-）の領域は、発熱状態であることを表す。図3に示すように、発熱反応である部分酸化反応と吸熱反応である水蒸気改質反応との間の熱収支だけであれば空気量が少なくても図中（◆ ◆）線で表されるように発熱であるが、部分酸化反応の燃焼熱は水蒸気改質反応に供される以外に水の蒸発潜熱及び反応物の昇温に要され改質反応系全体としては、空気量が多くなければ、つまり空燃比1.1未満では図中（× × ×）線によって表されるように吸熱反応となってしまふ。

【0048】従って、空燃比を1.1よりも大きな値に設定してはじめて前記自立的な運転が可能になる。尤も、前記パラメータで熱量を補うのであれば、空燃比を反応系全体として吸熱反応である領域（1.1より小さい値）に設定しても運転することができるのは言うまでもないが、その場合にはパラメータの燃焼用燃料成分が運転コストが若干嵩むことになる。

【0049】〔その他の効果〕配管L3内の水と、改質

触媒層100内のガスは前記のように向流であるので、改質触媒層100内において入口側と出口側との温度差は小さい。つまり、入口側は、加熱された原燃料混合物によって温められ、出口側は、配管L3を流れる原燃料混合物によって冷却されるので、改質触媒層100は、反応ガスの流れ方向（上下方向、反応進行方向上流側から下流側）で温度差が小さくなる。これにより改質反応が均一的に行われることになり、局所的な反応の進行が防止され、部分的な触媒劣化が防止されることになる。

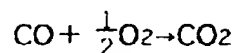
【0050】また、シフト触媒層内の温度も前記改質触媒層の場合と同様に、反応ガス流れ方向で均一化されるといった効果もある程度は奏する。

〔実施の形態2〕本実施の形態の水素製造装置は、前記シフト反応槽に代えて選択酸化反応槽（CO除去器）を配設した前記水素製造装置と同様の2重円筒筒構造体を装置本体とするものである。

【0051】前記選択酸化反応槽では、下記化5に示すような選択酸化反応により一酸化炭素COを除去する。

【0052】

〔化5〕



【0053】本実施の形態では、改質触媒層100を500℃以下の低温で運転することにより、改質反応で副次的に生成される一酸化炭素CO量は、前記化1の化学平衡が左にシフトすることによって減少する。そのためにシフト反応槽（CO変成器）がなくとも選択酸化反応を担う一つの反応槽（CO除去器）だけで、固体高分子型燃料電池の充電に支障のない程度にまで一酸化炭素CO濃度を十分に低減させることができる。

【0054】運転温度の制御は、前記温度センサSe1で温度を検出し500℃以下の所定温度となるように、予め実験的に求めた作動温度と水量との関係を表すデータに基づき水供給量を制御部で演算し、この演算結果に基づいて水量を設定することで行われる。また、反応ガスの流れ方向下流側の選択酸化反応に供される酸素が十分に確保されるように空気量や空間速度等の運転条件を設定する。

【0055】このように空気を供給すれば、改質ガス中の残余の酸素を用いて選択酸化反応が行われるので、選択酸化反応槽に改めて酸素等を空気を強制的に供給する必要がなく、装置構成の前略化にも寄与する。なお、前記運転条件は、原燃料の供給量、水蒸気の供給量、改質触媒層の触媒活性、反応温度等について実験的に求めるものである。

【0056】また、前記シフト反応槽を保存する際には、触媒が酸化するのを防止するために、不活性ガスをパージするのが通例であるが、選択酸化反応槽では触媒は、空気酸化しても何ら支障がないのでこのような不

活性ガスをパージするといった操作は不用となり操作者にとっては取り扱いやすい。また、前記改質反応槽10は低温で作動されるので、コストが安価な材料(例えば、SUS)でその反応槽の容器を構成できるといった利点もある。

【0057】次に、前記低温で運転動作について例示的に説明する。一定常運転時は、S/Cを2～5の所定値に空燃比を6に設定し、適宜前記バーナBを作動させなが*

*の反応温度が500℃になるように運転した。このようにして、定常運転した場合の改質反応槽直下流のガス組成の測定結果を下記表1に示す。なお、表1の各S/Cに対するガスの数値は、単位体積当たりの体積%で表している。

【0058】

【表1】

反応温度	500℃				600℃			
S/C	2	3	4	5	2	3	4	5
H ₂	32.7	38.4	42.5	45.5	45.2	49.2	51.3	52.4
CO	2.4	2.0	1.8	1.6	7.9	6.2	5.1	4.1
CO ₂	16.4	17.2	17.8	18.2	13.5	15.2	16.3	17.0
N ₂	36.4	33.3	31.1	29.5	29.6	27.4	26.3	25.7
CH ₄	12.1	9.1	6.8	5.2	3.8	2.0	1.0	0.8

【0059】前記表1示すように改質温度が500℃の場合では1、6～2、4%であるの対して、600℃の場合には4、1～7、9%と低温の500℃の方がCO濃度は低減されることが分かる。また、S/C各設定値での一酸化炭素CO濃度に着目すれば、S/Cを大きく(水蒸気量を多くする)設定することで水素の生成量を32、7、38、4、42、5、45、5%と増やし一酸化炭素CO濃度を更に低減させられることが分かる。なお、固体高分子型燃料電池システムに当該水素製造装置を用いる場合には、このように大きなS/Cに設定すれば、固体高分子型燃料電池の加湿も不要となるといった利点もある。

【0060】このように改質反応直後の改質ガスは、一酸化炭素COの含有量が高温(600℃)の場合に比べて少ないので、選択酸化反応だけで十分に燃料電池の運転に支障のない程度にまで、CO濃度の低減を図ることが可能となる。

〔実施の形態3〕本実施の形態に係る水素製造装置は、装置本体60構造を若干異にする以外その他の構成は前記実施の形態1と同様の構成であるので差分のみを説明する。

【0061】図6は、当該水素製造装置の要部断面図である。なお、説明を簡略にするためにシフト反応槽は図示していない。当該水素製造装置本体60は、図6に示すように、原燃料混合物供給用の配管17と、改質触媒層63上方に確保されたパッファ層61と、当該パッファ層61と改質触媒層63下方に確保されたパッファ層62(実施の形態1の第1パッファ層110に相当する)とを連通し且つ前記改質触媒層63を貫通するように分散して配設された複数個の配管18とを備え、前記配管17からの原燃料混合物は前記パッファ層61に流れ込み、当該パッファ層61から前記配管18に分配され前記パッファ層62に流れ込む構成になっている。

【0062】なお、実施の形態1における前記第2パッファ層120に相当する改質ガス回収用のパッファ層64が、前記パッファ層61と改質触媒層63との間に確保されている。このような構成の水素製造装置においては基本的な運転動作は、実施の形態1と同様であるが、原燃料混合物は複数個の配管18から改質触媒層100に分配されるので、改質触媒層100の面方向に均一に分配されるといった効果がある。

【0063】〔実施の形態4〕本実施の形態は、前記実施の形態1の水素製造装置において昇温機構を異にする以外は、これと同様の構成であるので差分のみを説明する。図7は、当該水素製造装置の要部断面図である。なお、便宜上一酸化炭素CO濃度低減のための反応槽は、図示していない。

【0064】図7に示すように、当該水素製造装置における装置本体は、燃料を燃焼して高温の燃焼ガスを生成する燃焼部70(バーナや燃焼触媒で構成される。)を備え、当該燃焼部70は、適当数貫通孔(不図示)を有した仕切板71(例えば、網材)を介して前記第1パッファ層110と隣接されており、高温の燃焼ガスがこの貫通孔と第1パッファ層110を通して改質触媒層100に供給されるようになっている。

【0065】また、この水素製造装置は、前記燃焼部70に燃料及び空気混合物を供給する配管19と、燃料及び空気の混合物を改質触媒層100に供給し改質反応槽10内部でスライラ形状に成形された配管110(前記配管13に相当する配管)と、これら配管19及び配管110間の流路の切り換えを担い各配管19、110に挿設された制御バルブV1、V2と、温度センサSe1の移出温度に基づきこれら制御バルブV1及び制御バルブV2を制御する制御部75とを備えている。

【0066】前記配管19には、前記ポンプP1からの原燃料とファンF1からの空気とが前記原燃料・空気混合物15で混合されたものが送り込まれる。燃焼部70は、

の燃焼用燃料と空気は、改質反応用の原燃料と空気と供給駆動源が共通であって、改質触媒層100の温度に基づき制御バルブV1、V2が制御部75によって制御されて燃焼部70への供給から改質反応槽10への供給へと切り換えられる。

【0067】具体的には、起動時には制御バルブV1のみを開いて原燃料と空気の混合物を供給する共に、点火プラグGに通電することで燃料に点火し完全燃焼させる。そして、改質触媒層の温度が所定温度に達すれば（例えば、400℃）、制御バルブV1を閉じ、制御バルブV2を開き水ポンプP2をも駆動して水を混合して改質触媒層に原燃料混合物を供給し、反応環境を安定化させ定常状態に近づける。安定化すると原燃料、空気及び水供給量が制御されたから定常運転が行われる。

【0068】前述したように改質触媒層やレフト触媒層の外部を流れて当該触媒層を加熱するのではなく、触媒自体を高温の燃焼ガスと直接接点させて改質触媒層をダイレクトに且つその内部から加熱することにより、外部加熱のように装置本体を大型化することなく迅速且つ均一的に昇温を行うことができる。しかも、バーナBで燃焼させる燃料には、改質反応に用いる燃料が同じポンプP1で送り出されたものを用いるので、別途、バーナB燃料供給用のポンプ等を配設する必要がなく装置構成が簡略なものとなるといった効果もある。

【0069】なお、改質触媒層だけでなく改質触媒層の改質ガスの流れ方向下流に配設された、レフト反応層や選択酸化触媒層などにも、前記燃焼部70の燃焼ガスを流せばそれらの反応層の昇温をも迅速に行うことができる。

〔実施の形態5〕前記実施の形態に係る水素製造装置は、周囲に改質触媒が配置された配管部内で原燃料の予熱と水蒸気の生成を行う構成であったが、本実施の形態に係る水素製造装置は、原燃料の予熱と水蒸気の生成を改質触媒層に周設された伝熱粒子の充填層内で行う構成である。以下前記実施の形態との差分のみを説明する。

【0070】図8は、本実施の形態に係る水素製造装置本体の断面図である。この図8に示すように、前記改質反応槽10と前記レフト反応槽20の間には、有底円筒筒体の原燃料混合物加熱槽80が前記改質触媒層10に周囲密接した状態に配設されている。当該原燃料混合物加熱槽80は、筒体の中央部には一対の網材82a間に全金属粒子などの良伝熱性材料82bが充填されてなる伝熱層82が配設され、その上には導入された冷たい原燃料混合物を拡散するためのパツファ層81及び前記伝熱層82を経た原燃料混合物が回収されるパツファ層83が確保されている。

【0071】前記パツファ層81は、前記第2パツファ層120の周囲に位置されており、当該パツファ層81内の原燃料混合物は、改質反応により生成された高温の改質ガスを熱交換して伝熱層82に導入される前に予熱

され、逆に改質ガスはレフト反応に与えられ温度に冷却される。前記伝熱層82は、改質触媒層100の周囲に位置され、当該改質触媒層100の部分酸化反応による燃焼熱が伝熱されて高温の層となる。そして、パツファ層81からの原燃料混合物はこの高温の伝熱層82で更に加熱され水蒸気が生成される。

【0072】前記パツファ層83は、前記第1パツファ層110と連通されており、前記伝熱層82からの加熱された原燃料混合物は、当該パツファ層83で回収され、前記第1パツファ層110から改質触媒層100に分配され反応に供される。このように本実施の形態に係る水素製造装置では、改質触媒層100周囲に原燃料混合物加熱槽80が配設され、この構造に基づき改質触媒層100における燃焼熱が有効に利用されて原燃料と空気の加熱又は水蒸気の生成が行われる。

【0073】なお、本実施の形態のように原燃料混合物加熱槽80が改質触媒層10に周設された形態よりも前記実施の形態1～4のように改質触媒層の中に原燃料加熱槽が挿設（内設）された構成の方が、伝熱効率の観点から並びに装置がコンパクトである点からはより望ましい形態である。

〔変形例〕本発明は、以上の実施の形態に限定されないのは言うまでもなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々の形態で実施可能であり、以下の変形例が考えられる。

【0074】即ち、

（1）前記実施の形態における水素製造装置の運転において、S/C及び空燃比は前述した数値に限定されず、運転条件に応じて任意に設定することができる。

（2）前記実施の形態では部分酸化反応用の触媒層と水蒸気改質反応用の触媒層とが一体となった形態の水素製造装置を示したがこれに限定されず、部分酸化用の触媒層と水蒸気改質反応用の触媒層とを独立別体とし部分酸化反応と水蒸気改質反応とを逐次的に行う構成の場合にも同様に部分酸化反応用の触媒層に対して原燃料混合物を加熱する通路を設ければ同様の効果が得られる。なお、この場合には部分酸化反応の熱は水蒸気改質層に伝熱される際に損失しやすくなるので、空燃比をより大きく設定して燃焼熱をより多く発生させるか乃至はバーナBを作動させて外部から熱量を補いながら運転することが望ましい。

【0075】（3）前記改質触媒層100は、充填粒子が充填されたものであったが、これに限定されず、例えば表面に金属触媒が担持されてなる伝熱ファイバーの板を複数枚配設した触媒層としても良い。しかし、この場合には、前記配管13が挿設された構造体を作製する段階で、前記伝熱ファイバーの一部を切り欠いたりして成形しなければならないので、装置製造の簡略性を考慮すれば充填材を用いる方が望ましい。

【0076】（4）更に、前記実施の形態では、燃料

の加熱と水蒸気の生成双方を部分酸化反応の顕熱を用い、配管或は良伝熱性の充填層から同一の通路内で行ったが、燃料の加熱と水蒸気の生成それぞれを別個の通路で行うこともできるし又燃料の加熱と水蒸気の生成の何れか一方に部分酸化反応の顕熱を用いるようにすることもできる。この場合にも部分酸化反応の顕熱を利用する方には加熱手段を別途配設する必要がないのでそのぶん構成が簡略になるといった効果は得られる。

【0077】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明の水素製造装置は、水素製造装置において、燃料を部分的に酸化する部分酸化反応層を配した部分酸化部と、水蒸気の供給を受けて燃料を水蒸気改質反応して水素リッチな改質ガスを生成する水蒸気改質触媒層を配した改質部と、燃料の加熱を行い、当該加熱した燃料を前記部分酸化部に供給する燃料供給手段と、水蒸気の生成を行い、当該水蒸気を前記改質部に供給する水蒸気供給手段とを備え、前記燃料供給手段と前記水蒸気供給手段の少なくとも一方は、熱源として前記部分酸化反応で発生する熱を用いていることを特徴とする。

【0078】或は、水蒸気の供給を受けて燃料を水蒸気改質反応して水素リッチな改質ガスを生成するとともに、酸素を用いて燃料を部分的に酸化する部分酸化反応を併発する水蒸気改質触媒層を配した改質部と、燃料の加熱を行い、当該加熱した燃料を前記水蒸気改質部に供給する燃料供給手段と、水蒸気の生成を行い、当該水蒸気を前記改質部に供給する水蒸気供給手段とを備え、前記燃料供給手段と前記水蒸気供給手段の少なくとも一方は、熱源として部分酸化反応で発生する熱を用いていることを特徴とする。

【0079】この何れの場合も燃料加熱用或は水蒸気発生用のボイラや熱交換器等の加熱装置を配設しなくとも、発熱反応である部分酸化反応の顕熱を有効に利用して燃料の加熱や水蒸気の生成を行うので、装置構成を複雑にすることなく簡略な構成で燃料加熱や水蒸気発生を行うことができる。更に、部分酸化反応が併発される形態の場合には、前記水蒸気供給手段に、前記部分酸化部で発生する熱を用いて水蒸気を発生する水蒸気生成部を設け、当該水蒸気生成部の水蒸気の流れを前記部分酸化部反応での反応ガスの流れに対して向流とすることにより、水蒸気改質触媒層の燃料入口部分は温かい水蒸気の熱が伝熱されるのに対して出口部分では冷たい水により冷却効果があるから、水蒸気改質触媒層の反応ガス流れ方向の温度は均一化されるといった効果を奏する。

【0080】ここで前記水蒸気生成部を前記水蒸気改質触媒層に内設すれば、装置がよりコンパクトになり、部分酸化反応の顕熱が水蒸気生成部に効率的に伝熱される。また、前記燃料供給手段に、前記部分酸化反応で発生する熱を熱源として燃料を加熱する燃料加熱部を設け、当該燃料加熱部の燃料の流れを前記部分酸化反応で

の反応ガスの流れに対して向流とすることにより、水蒸気生成部の場合と同様に水蒸気改質触媒層の反応ガスの流れ方向の温度を均一にする効果を奏する。

【0081】前記燃料加熱部は、前記水蒸気生成部と同様に水蒸気改質触媒層に内設すれば、装置がコンパクトになるなどの効果がある。更に、装置をコンパクトにするという観点で、前記水蒸気生成部と燃料加熱部とは共通の通路とすることが望ましい。この通路は、例えば、単なる配管でも良いし、配管内に良伝熱粒子を充填し熱伝導性の向上を図ったものとしてもよい。その形態は特に限定されない。

【0082】また、本発明の水素製造装置は、燃料を燃焼させて燃焼ガスを生成する燃料燃焼部を有し、前記改質触媒は当該燃料燃焼部と燃焼ガス通路によって連通され、前記燃焼ガスを当該燃焼ガス通路から前記改質触媒に導入し、当該改質触媒を加熱するので、装置本体を大型化することなく触媒層の内部からより迅速に且つ均一的に昇温させることができる。

【0083】更に、本発明の燃料を酸素と反応させて部分酸化反応させる部分酸化反応ステップと、当該部分酸化反応で発生する燃焼熱を用いて500℃以下で前記燃料を水蒸気改質反応して水素リッチな改質ガスを生成する改質ガス生成ステップと、前記改質ガス中の一酸化炭素を改質ガス中の残余の酸素と反応させて選択的に酸化する選択酸化ステップとを備えた水素製造方法によれば、CO変成器を設けなくとも少ない装置構成で十分に一酸化炭素CO濃度の低減を図ることができる。加えて、選択酸化反応ステップを改質ガス中の残余の酸素を用いて行うため、選択酸化反応のために改めてファン等で空気を強制的に供給する必要がなく、装置簡略化にも寄与する。

【図面の簡単な説明】

【図1】一の実施の形態に係る水素製造装置の本体構成を示す斜視図である。

【図2】前記水素製造装置を適応した燃料電池システムの構成を示すブロック図（前記水素製造装置の要部断面図を含む）である。

【図3】空燃比を変化させて前記水素製造装置を運転したときの発熱量(W)と空燃比との関係を表す特性図である。

【図4】メタノール改質反応の反応経路の模式図である。

【図5】メタノール改質反応とシフト反応との平衡状態を表す模式図である。

【図6】別な実施の形態に係る水素製造装置の要部断面図である。

【図7】更に別な水素製造装置の要部断面図である。

【図8】更に別な水素製造装置の要部断面図である。

【符号の説明】

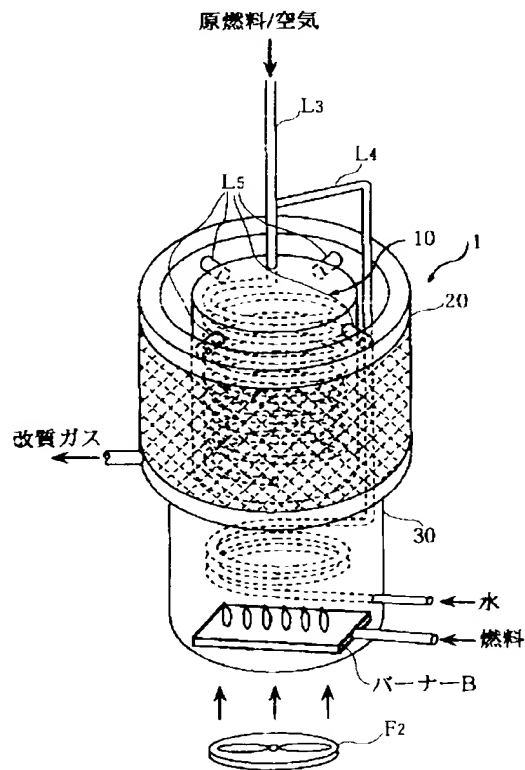
1 水素製造装置本体

10 改質反応槽

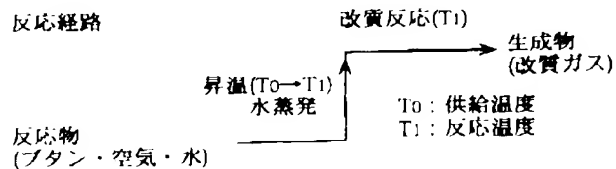
17

- 1 5 原燃料・空気混合部
- 2 0 シフト反応槽
- 3 0 加熱槽
- 4 0 制御部
- 5 0 燃料電池
- 6 0 水素製造装置本体
- 6 1 ハッファ層
- 6 2 ハッファ層
- 6 3 改質触媒層
- 6 4 ハッファ層
- 7 0 燃焼部
- 7 1 仕切板
- 8 0 原燃料混合物加熱槽
- 8 1 ハッファ層
- 8 2 伝熱層

【図1】



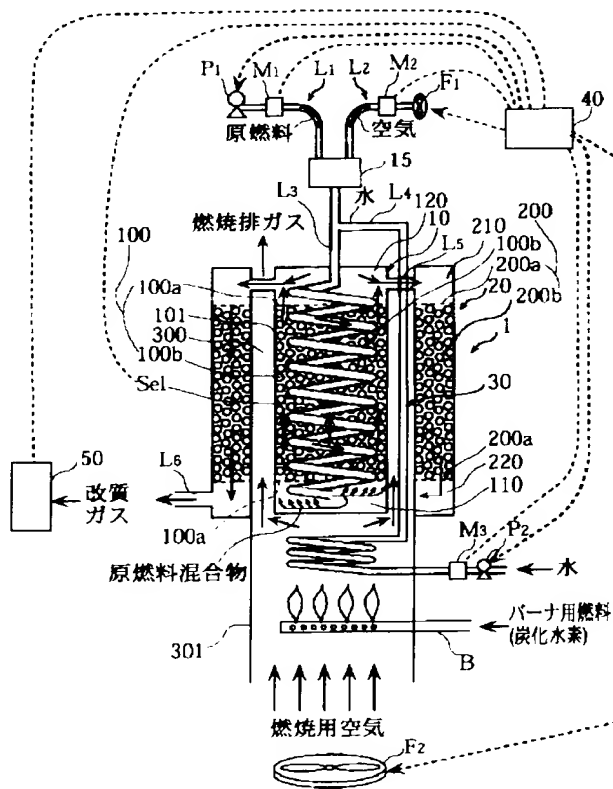
【図4】



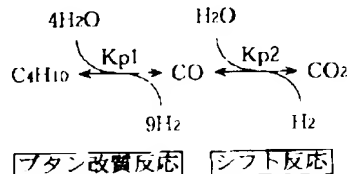
18

- * 8 3 ハッファ層
- 1 0 0 改質触媒層
- 1 0 1 容器
- 1 1 0 第1ハッファ層
- 1 2 0 第2ハッファ層
- 2 0 0 シフト触媒層
- 2 1 0 第3ハッファ層
- 2 2 0 第4ハッファ層
- P1 原燃料供給用ポンプ
- 10 P2 水ポンプ
- M1 原燃料流量計
- M2 空気流量計
- M3 水流量計
- F1, F2 ファン
- * Se1 温度センサ

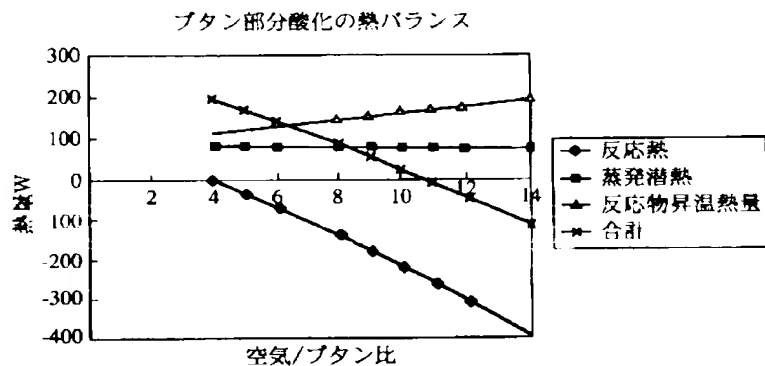
【図2】



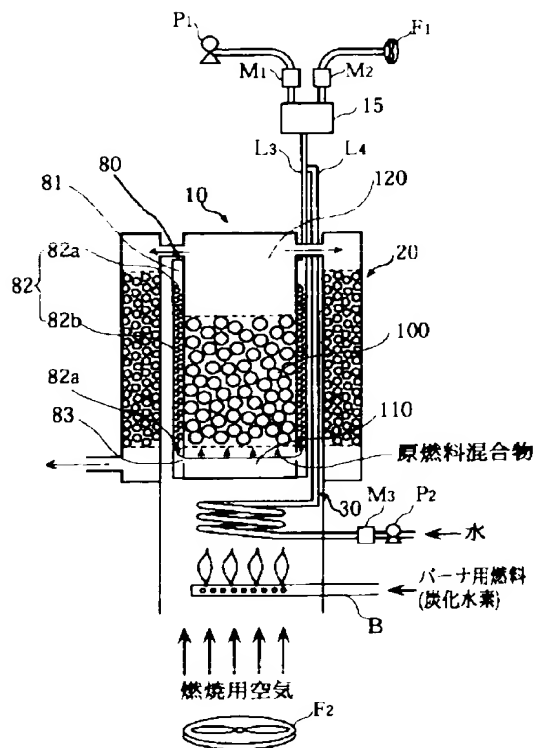
【図5】



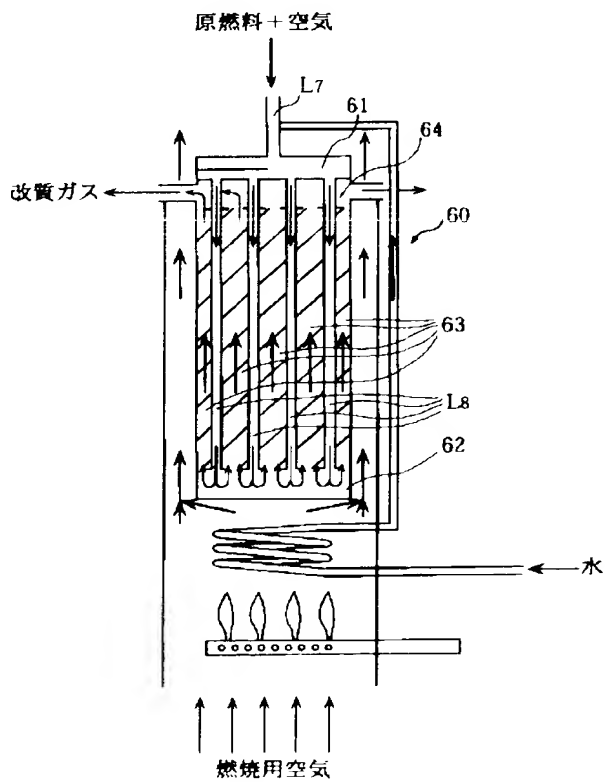
【図3】



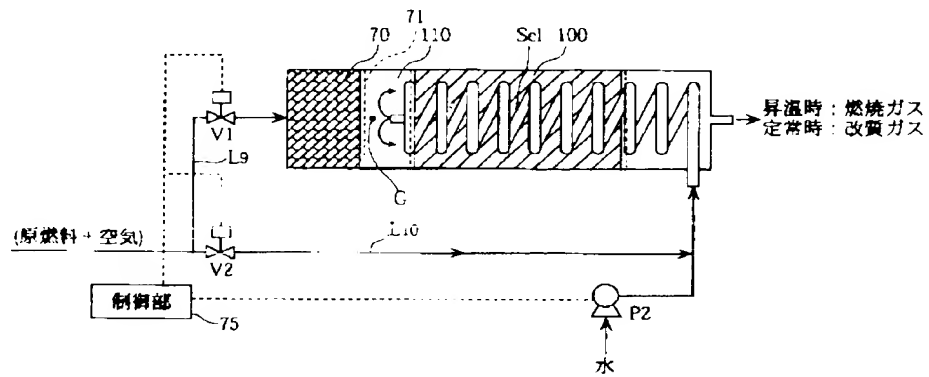
【図8】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 小田 勝也
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 三宅 泰夫
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内